IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 249/427

In re patent application of

Byung-hee SOHN, et al.

Group Art Unit: (Unassigned)

Serial No. (Unassigned)

Examiner: (Unassigned)

Filed: Concurrently

For:

BLUE

ELECTROLUMINESCENT

POLYMER

AND

ORGANO-

ELECTROLUMINESCENT DEVICE EMPLOYING THE SAME

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA. 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Korean Application No. 2002-83186, filed December 24, 2002.

Respectfully submitted,

December 24, 2003

Date

Eugene M. Lee

Reg. No. 32,039 Richard A. Sterba

Reg. No. 43,162

LEE & STERBA, P.C. 1101 Wilson Boulevard Suite 2000 Arlington, VA 20009

Telephone: (703) 525-0978



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 :

10-2002-0083186

Application Number

PATENT-2002-0083186

출 원 년 월 일 Date of Application

2002년 12월 24일 DEC 24, 2002

출 원 Applicant(s) 삼성에스디아이 주식회사 SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 01 월 06 일

특

ଠା

청





【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0002

【제출일자】 2002.12.24

 【국제특허분류】
 C09K

 【국제특허분류】
 H01L

【발명의 명칭】 청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자

【발명의 영문명칭】 Blue electroluminescent polymer and

organo-electroluminescent device employing the same

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 이영필

 【대리인코드】
 9-1998-000334-6

 【포괄위임등록번호】
 1999-050326-4

【대리인】

【성명】 이해영

【대리인코드】 9-1999-000227-4 【포괄위임등록번호】 2000-004535-8

【발명자】

【성명의 국문표기】 손병희

【성명의 영문표기】SOHN,Byung Hee【주민등록번호】660220-1771713

【우편번호】 305-728

【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 1503호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박상훈

【성명의 영문표기】PARK, Sang Hoon【주민등록번호】681003-1380516

【우편번호】 441-390

【주소】 경기도 수원시 권선구 권선동 주공아파트 334동 905호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이수형

【성명의 영문표기】LEE,Soo Hyoung【주민등록번호】660627-1483013

【우편번호】 442-739

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지 149동

1102호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 송인성

【성명의 영문표기】SONG, In Sung【주민등록번호】661007-1024617

【우편번호】 306-813

【주소】 대전광역시 대덕구 송촌동 444번지 선비마을아파트 204동

1503호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 손준모

【성명의 영문표기】 SON, Jhun Mo

【주민등록번호】 680415-1000512

【우편번호】 449-912

【주소】 경기도 용인시 구성면 마북리 연원마을 벽산아파트 116동

302호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 백운중

【성명의 영문표기】BAEK, Woon Jung【주민등록번호】790224-1781326

【우편번호】 305-810

【주소】 대전광역시 유성구 전민동 173-10번지

【국적】 KR

[취지] 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 이영

0 원

필 (인) 대리인 이해영 (인)

건

【수수료】

【우선권주장료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

 【가산출원료】
 16
 면
 16,000
 원

 【심사청구료】
 0
 항
 0
 원

0

【합계】 45,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

[요약서]

[요약]

본 발명은 폴리아릴렌 주쇄에 인돌로카바졸 단위가 도입된 청색 발광 고분자 및 상기 고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 종래의 청색 발광 고분자를 채용한 경우와 비교하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

청색 발광 고분자, 유기 전계 발광 소자, 폴리아릴렌, 인돌로카바졸

【명세서】

【발명의 명칭】

청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자{Blue electroluminescent polymer and organo-electroluminescent device employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 합성예 1-3에 따른 인돌로카바졸 단량체 및 이를 이용한 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)의 합성과정을 도시한 개략도이고,

도 2a-e는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 전계 발광 소자의 적충 구조를 개략적으로 나타낸 도면들이고,

도 3은 본 발명의 합성예 1에 따른 화합물 (E)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타 낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 합성예 3에 따른 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)의 1 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이고,

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압-전류밀도 관계를 나타낸 그래프이고,

도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전류밀도 -휘도밀도 관계를 나타낸 그래프이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제작된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도-효율 관계를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

- 10... 제1전극 11... 홀 주입충
- 12... 발광충 13... 홀 억제충
- 14... 제2전극 15... 전자 수송층
- 16... 홀 수송막

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 본 발명은 청색 발광 고분자 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리아릴렌 고분자의 주쇄에 인돌로카바졸 단위를 포함하고 있는 청색 발광 고분자와, 이를 채용하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자 에 관한 것이다.
- 수기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 홀이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량, 부품이 간소하고 제작 공정이 간단한 구조를 갖고 있고 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 그리고 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비전략력, 저전압 구동으로 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.
- <16> 유기 전계 발광 소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자 유기 EL 소자와 고분자 EL 소자로 구분할 수 있다.

<17> 저분자 유기 EL 소자는 진공 증착을 통하여 유기막을 형성하며, 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하고 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 실질적인 응용을 위해서는 양자 효율의 향상과 박막의 결정화 방지 그리고 색 순도의 향상등 해결해야 할 문제점들이 남아 있다.

- 한편, 고분자 유기 EL 소자는 스핀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 유기막을 간단하게 형성할 수 있어서 그 제작과정이 간단하고 비용이 저렴하며, 유기막의 기계적 특성이 우 수하다는 장점을 갖고 있다.
- 스러나, 고분자 유기 EL 소자의 경우에도 색순도 저하, 높은 구동전압, 저효율 등이 문제가 되고 있으며, 현재 이러한 문제점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 그 일례로, 플루오렌 함유 고분자를 공중합하거나(미국 특허 제 6,169,163호 및 Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999), 블렌딩하여(Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000) 전계발광 특성을 향상시키는 방안이 제안되었으나, 아직은 그 향상 정도가 미흡한 상태이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명이 이루고자 하는 첫번째 및 두번째 기술적 과제는 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 전하 이동이 용이하고 발광 특성이 개선된 화합물과, 이를 채용함으로써 색순도 및 발광 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기 첫 번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제공한다.

<22> 【화학식 1】

<23> 상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<25> n은 0.01~0.99의 실수이다.

<26> 본 발명의 두 번째 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

<27> 상기 유기막이 상술한 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 고분자는 우수한 전하 수송 능력 특히, 홀 수송 능력과 청색 발광 특성을 동시에 부여할 수 있는 인돌로카바졸 단위가 폴리아릴렌 (polyarylene) 주쇄에 도입된 구조를 갖고 있다. 이러한 화학구조적인 특징으로 말미암 아 청색 발광 특성이 매우 우수하다.

<29> [화학식 1]

$$R_4$$
 R_1
 R_2
 R_3

<31> 상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

(32) R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로에 관계없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 아릴의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아일의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아일의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아일의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 헤테로아의로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

<33> n은 0.01~0.99의 실수이다.

<34> 본 발명의 청색 전계발광 고분자의 주쇄를 구성하는 아릴렌(Ar) 단위는 하기 구조 식으로 표시되는 그룹 (1a) 내지 (1m)중 하나인 것이 바람직하다.

$$R_5$$
 R_6
 R_5
 R_6
 R_7
 R_8
 R_8

(1k)

<39>

(1m)

- <40> 상기식에서 R₅ 및 R₆은 서로에 관계없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으 로부터 선택된다.
- <41> 본 발명의 고분자 주쇄를 구성하는 아릴렌 단위는 특히 상기 구조식으로 표시되는 그룹 (lk) 또는 (lm)와 같이 알킬 플루오렌 구조를 갖는 것이 보다 바람직한데, 그 이유 · 는 플루오렌 구조는 다른 방향족 구조에 비해 형광 특성이 우수할 뿐만 아니라, 9,9' 위 치에 가용화 부분(solubilizing moiety)으로서 알킬기를 비롯한 다양한 치환체를 용이하

게 도입할 수 있어서 큰 화학적 유연성(chemical flexibility)을 구현할 수 있다는 잇점이 있기 때문이다.

<42> 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서, 화학식 2로 표시되는 고분자를 들 수 있다.

<43> 【화학식 2】

$$R_{2}$$
 R_{7}
 R_{8}
 R_{7}
 R_{8}

<44> 상기식중, R₁, R₂, R₇ 및 R₈은 모두 C1-C12의 알킬기이고, n은 0.01 내지 0.99의
실수이다.

상기 화학식 2로 표시되는 고분자는 아릴렌 단위로 9,9'-디옥틸플루오렌이 도입되고 있고, 이의 합성 경로는 도 1에 도시된 바와 같다.

*46> 발광 고분자의 중량 평균 분자량은 고분자를 이용한 박막 형성 특성 및 소자의 수명에 매우 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 맥락에서 볼 때, 본 발명의 청색 발광 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)은 약 1만 내지 20만인 것이 바람직하다. 만약 고분자의 중량 평균 분자량이 1만 미만이면, 소자 제작 및 구동시에 박막의 결정화가 일어나고, 중량 평균 분자량이 20만을 초과하는 경우에는 통상 Pd(0) 또는 Ni(0)-매개 아릴 커플링

반응을 이용하는 통상적인 합성조건으로는 실질적으로 제조하기가 곤란할 뿐만 아니라, 유기 전계 발광 소자의 발광 특성 측면에서 바람직하지 않기 때문이다.

- 살광 고분자의 분자량 분포(MWD)는 가능한 좁을 수록 전계 발광 특성(특히, 소자의수명)면에 유리한 것으로 알려져 있다. 본 발명의 고분자의 분자량 분포는 1.5 내지 5 범위인 것이 바람직하다.
- 본 발명에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R''), R'과 R"은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로겐화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 해테로악킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, 또는 C6-C20의 해테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- 《49》 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던 트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.
- 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리원자수 5

내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

- 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 비치환된 C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기증 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.
- 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.
- 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 헤테로아릴기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미하며, 헤테로아릴알킬기중 헤테로아릴에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 상기 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.
- 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로아릴옥시기의 구체적인 예로서, 벤질옥시, 페닐에틸옥시기 등이 있고, 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

 본 발명의 화합물에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모 노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

- 본 발명의 화합물에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다. 상기 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소원자는 상기 C1-C30의 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.
- <57> 본 발명의 화합물에서 사용하는 아미노기는 -NH₂, -NH(R) 또는 -N(R')(R'')을 의미하며, R'과 R"은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.
- (58) 이하, 상술한 화학식 1의 청색 발광 고분자를 채용한 유기 전계 발광 소자와, 이의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- 도 2a-e는 본 발명의 바람직한 일실시예들에 따른 유기 EL 소자의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- <60> 도 2a를 참조하면, 제1전극(10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 고분자를 포함 한 발광층(12)이 적층되고, 상기 발광층(12) 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.
- 도 2b를 참조하면, 제1전국(10) 상부에 상기 화학식 1의 청색 발광 고분자를 포함한 발광충(12)이 적충되고, 상기 발광충(12) 상부에 홀억제충(HBL)(13)이 적충되고 있고, 그 상부에는 제2전극(14)이 형성된다.
- <62> 도 2c의 유기 EL 소자는 제1전국(10)과 발광충(12) 사이에 홀 주입충(HIL)(또는 " 버퍼충"이라고 명명하기도 함)(11)이 형성된다.

도 2d의 유기 EL 소자는 발광충(12) 상부에 형성된 홀억제충(HBL)(13) 대신에 전자 수송충(ETL)(15)이 형성된 것을 제외하고는, 도 2c의 경우와 동일한 적충 구조를 갖는다.

- 도 2e의 유기 EL 소자는 화학식 1의 청색 발광 고분자를 함유하는 발광층(12) 상부에 형성된 홀억제층(HBL)(13) 대신에 홀 억제층(HBL)(13)과 전자 수송층(15)이 순차적으로 적충된 2층막을 사용하는 것을 제외하고는, 도 2c의 경우와 동일한 적층 구조를 갖는다.
- 도 2f의 유기 EL 소자는 홀 주입층(11)과 발광충(12) 사이에 홀 수송막(16)을 더형성한 것을 제외하고는, 도 2e의 유기 EL 소자와 동일한 구조를 갖고 있다. 이 때 홀수송막(16)은 홀 주입층(11)으로부터 발광충(12)으로의 불순물 침투를 억제해주는 역할을 한다.
- <66> 상술한 도 2a-2e의 적충 구조를 갖는 유기 EL 소자는 통상적인 제작방법에 의하여 형성가능하며 그 제작방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.
- <67> 이하, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 유기 EL 소자의 제작방법을 살펴보면 다음과 같다.
- (68) 먼저, 기판(미도시) 상부에 패터닝된 제1전극(10)을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성,

표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하다.

 상기 제1전국(10)의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않는다. 만약 제1전국가 양 국(cathode)인 경우에는 양극은 흘 주입이 용이한 전도성 금속 또는 그 산화물로 이루어 지며, 구체적인 예로서, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백 금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등을 사용한다.

- <70> 상기 제1전극(10)이 형성된 기판을 세정한 다음, UV/ 오존 처리를 실시한다. 이 때세정방법으로는 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 이용한다.
- 세정된 기판의 제1전국(10) 상부에 홀 주입층(11)을 선택적으로 형성한다. 이와 같이 홀 주입층(11)을 형성하면, 제1전국(10)과 발광층(12)의 접촉저항을 감소시키는 동시에, 발광층(12)에 대한 제1전국(10)의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 구동전압과 수명특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 이러한 홀 주입층(11) 형성재료는, 통상적으로 사용되는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 PEDOT{poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)}/PSS(polystyrene parasulfonate), 스타버스트계 물질, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐 렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 이러한 물질을 이용하여 제1전국(10) 상부에 스핀코팅한 다음, 이를 건조하여 홀 주입층(11)을 형성한다. 여기에서 홀 주입층(11)의 두께는 300-2000Å이고, 보다 바람직하게는 500-1100Å이다. 만약 홀 주입층(11)의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 홀 주입 특성이 불량하므로 바람직하지 못하다. 상기 건조 온도는 100 내지 250℃인 것이 바람직하다.
- 상기 홀 주입충(11) 상부에 발광층 형성용 조성물을 스핀코팅법 등을 이용하여 코

 등 및 건조하여 발광충(12)를 형성한다. 여기에서 상기 발광층 형성용 조성물은 화학식

1의 고분자 1.0 내지 2.0 중량%와 용매 98.0 내지 99.0 중량%로 이루어진다. 상기 용매는 발광 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 톨루엔, 클로로벤젠 등을 사용한다.

<73> 경우에 따라서는 상기 발광충 형성용 조성물에 도펀트를 더 부가하기도 한다. 이 때 도펀트의 함량은 발광충 형성 재료에 따라 가변적이지만, 일반적으로 발광충 형성 재 료 100 중량부를 기준으로 하여 30 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 상기 범위를 벗어나면 EL 소자의 발광 특성이 저하되어 바람직하지 못하다. 상기 도펀트의 구체적인 예로는 폴리스티렌, 폴리스티렌-부타디온 코폴리머, 폴리메틸메타크 릴레이트, 폴리-α-메틸스티렌, 스티렌-메틸 메타크릴레이트 코폴리머, 폴리부타디엔. 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르설포네이트, 폴리설포네이트, 폴리아릴레이트, 불소화 폴리미이드, 투명 불소계 수지, 투명 아크릴계 수지, 아릴아민, 페릴계 화합물, 피롤계 화합물, 히드라존계 화합물, 카바졸계 화합물, 스틸벤계 화합물, 스타버스계 화합물, 옥사디아졸계 화합물 등을 들 수 있다. 상기 발광층(12)의 막두께는 발광층 형성용 조성물의 농도와 스핀코팅시 스핀 속도를 조절함으로써 100-1000Å 범위 가 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 500-1000Å이다. 만약 발광충 (12)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 발광 효율이 저하되고, 1000Å를 초과하는 경우에 는 구동전압이 상승되어 바람직하지 못하다.

상기 홀 주입층(11)과 발광충(12) 사이에는 홀 수송막(16)을 선택적으로 형성할 수 있다. 여기에서 홑 수송막 형성 재료는 홀 수송성을 만족하는 재료라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로는 폴리트리페닐아민 등을 사용할 수 있다. 그리고 홀 수송층의두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다.

생기 발광충(12) 상부에는 증착 또는 스핀코팅 방법을 이용하여 홀 억제충(13) 및/
 또는 전자수송충(15)을 형성한다. 여기에서 홀 억제충(13)은 발광물질에서 형성되는 엑
 시톤이 전자수송충(15)으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자수송충(15)으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다.

상기 홀억제충(13)의 형성재료로는 LiF 또는 MgF₂, 페난트롤린(phenanthrolines)계
화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계 화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아
졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD), 알루미늄 착물(aluminum complex)(UDC사) 하기 구
조식의 BAlq, 등을 사용한다.

<78> 페난트롤린 함유 유기 화합물

이미다졸 함유 유기 화합물

<80> 트리아졸 함유 유기 화합물

옥사디아졸 함유 화합물

<81>

<82> BAlq

'83' 상기 전자수송층(15)의 형성 재료로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물,

티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예:

Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SAlq,

Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2))을 사용한다.

<84>

<85> 페릴렌계 화합물

<86>

<87>

Alq3

BAlq

<88>

<89>

SAlq

Almq3

<90>

<91>

Gaq'20Piv

Gaq'20Ac,

2(Gaq'2)

성기 홀 억제층의 두께는 100 내지 1000Å이고, 상기 전자 수송층의 두께는 100 내지 1000Å인 것이 바람직하다. 만약 상기 홀 억제층의 두께와 전자 수송층의 두께를 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전자수송능력이나 홀 억제능력면에서 바람직하지 못하다.

<93> 이어서, 상기 결과물에 제2전극(14)를 형성하고, 상기 결과물을 봉지하여 유기 EL 소자를 완성한다.

'94' 상기 제2전극(14)의 형성재료는 특별하게 제한되지는 않고, 일 함수가 작은 금속즉, Li, Ca, Ca/Al, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg 합금을 이용하여 이를 증착하여 형성한다. 상기 제2전극(14)의 두께는 50 내지 3000 Å인 것이 바람직하다.

<95> 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 상기 유기 전계 발광 소자 제작시 발광충 형 성 재료로 사용되고 있지만, 그 화학적 특성상 홀 수송충 형성재료로도 이용가능하다.

<96> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<97> <u>합성예 1: 인돌로카바졸 단량체의 합성</u>

<98> 1) 화합물(C)의 제조

- <99> 시클로-1,4-디온(A) 30g(267.5mmol)을 2L 플라스크에 넣고, 아세트산 900ml를 가하였다. 상기 혼합물에 페닐히드라진(B) 2.2당량 57.9ml (588.6mmol) 서서히 적가하였고 반응 혼합물을 TLC로 관찰하여 시클로-1,4-디온이 다 사라진 것을 확인한 후, 5℃까지 냉각하였다. 냉각 후, 진한 황산 10당량 142ml(2.6754mol)을 서서히 적가하였고, 모두 적가한 후, 반응 혼합물의 온도를 80℃까지 상승시켜 1시간 동안 반응시켰다.
- *100> 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 에탄올 300ml와 증류수
 150ml를 넣고 1시간동안 더 교반시켰다. 상기 과정에 따라 얻어진 고체수득물을 에탄올로 재결정하였고, 화합물(C) 25.96g을 노란색 결정 형태로 얻었다(수율: 38%). 이 때 화합물(C)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다.

<101> 2) 화합물(D)의 제조

<102> 2L 플라스크에 화합물(C) 22.8g (89mmol), N-메틸피롤리디논 약 1.2L를 부가한 다음, 반응 혼합물의 온도를 30℃까지 올렸다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 N-브로모숙신이미드(NBS) 33.3g (186.8mmol)을 서서히 적가하였고, 이를 2시간 정도 교반하였다.

<103> 반응이 완결된 후, 반응 혼합물에 증류수 4L를 부가하여 침전물을 형성시키고, 이를 여과하여 노란색 고체를 얻었다.

<104> 상기 노란색 고체를 에틸 아세테이트 1.5L에 녹인 후, 황산마그네슘과 차콜로 처리한 후, 셀라이트(cellite)를 이용하여 여과하였다. 여액을 감압증류하여 용매를 제거하였고, 메틸렌 클로라이드 200ml를 이용하여 여과한 후, 화합물(D) 15.5g을 노란색 고체상태로 얻었다(수율: 42%).

<105> 3) 화합물(E)의 제조

- <106> 화합물(D) 10g(24.1mmol), 탄산칼륨 3.25g(57.84mmol) 및 브로모옥탄
 11.17g(57.84mmol, 1.2 eqiv.)을 디메틸포름아미드 150mL에 용해시킨 후, 150℃로 올리고, 이 온도에서 약 16시간 환류시켰다.
- <107> 상기 반응이 완결된 후, 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켰다. 이와 같이 냉각된 반응 혼합물을 증류수 300ml에 적가하였고 클로포름으로 추출한 다음, 증류수 300ml로 세척하였다. 추출로 클로로포름층을 모은 다음, 이를 황산마그네슘을 이용하여 건조하였다. 이어서, 상기 결과물을 여과 및 농축한 다음, 이를 실리카젤 칼럼 크로마토그래피(용리액: n-헥산)로 분리하여 화합물(E) 12.77g(20mmol)을 황색 고체 상태로 수득하였다(수율: 82.9%). 여기에서 화합물(E)의 구조는 ¹H-NMR을 통하여 확인하였다. 상기 화합물(E)의 1H-NMR 스펙트럼은 도 3에 나타난 바와 같다.
- ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.98(s, 6H), 1.36(m, 20H), 1.91(s, 4H), 4.80(s, 4H), 6.92 9.15(m, 8H)
- <109> <u>합성예 2: 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오</u>렌(화합물(F))의 합성

<110> 2,7-디브로모플루오렌 25g(77mmol)과 옥틸브로마이드 36g(185mmol)을 톨루엔 100ml에 용해시키고, 여기에 TBAB(테트라부틸 암모늄 브로마이드) 1.25g(3.85mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합물에 NaOH 31g(770mmol)을 물 50ml에 용해시킨 수산화나트륨 수용액을 첨가한 후, 이를 2일 동안 환류시켰다.

- 시기 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 혼합용매(물:CHCl3=2:1 부피비)로 추출한다음, 이로부터 수득된 유기층을 황산마그네슘(MgSO4)을 이용하여 건조 및 농축시켰다. 상기 결과물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(용리액: n-헥산)를 이용하여 분리하였다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 통하여 얻은 용출액을 감압증류시켜 미반응 옥틸브로마이드를 제거하여 화합물(F) 40g을 수득하였다(수율: 95%). 이 때 화합물(F)의 구조는 1H-NMR을 통하여 확인하였다.
- ^{<112>} 1 H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ 0.65(broad s, 4H), 0.87(m, 6H), 1.21(m, 20H), 1.93(m, 4H), 7.48(m, 4H), 7.54(m, 2H)
- <113> <u>합성예 3: 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)(90:10)[이하, "PFIC 9"로</u>
 표시함]의 합성

간 교반시킨 후, 상기 합성예 1로부터 얻은 화합물 (E) 102mg(0.16mmol)과 상기 합성예 2로부터 수득한 화합물 (F) 790mg(1.44mmol)을 톨루엔 10ml에 희석한 용액을 첨가하였다. 그 후, 상기 반응 혼합물에 톨루엔 10ml를 첨가하면서 플라스크 기벽에 붙어 있는 물질을 모두 씻어준 다음, 이를 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80℃에서 하루정도 더 교반시켰다.

- 상술한 교반이 완료된 후, 상기 반응액의 온도를 60℃로 낮춘 다음 혼합 용매(HCl: 아세톤:메탄올=1:1:2 부피비)에 부어 침전물을 형성시켰다. 이렇게 형성된 침전물을 클로포름에 용해시킨 후, 메탄올을 부가하여 침전물을 다시 형성시켜 화학식 2로 표시되는 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)(R1, R2, R7, R7가 모두 C8H17이고, n=0.1)

 490mg(수율: 75 %)을 수득하였다.
- <116> 상기 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)을 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 약 140,000이고, 분자량 분포(MWD)는 약 2.71이었다.
- <117> 상기 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸)의 ¹H-NMR 스펙트럼은 도 4에 나타난 바와 같다.
- <118> 비교합성예 1: 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌)의 합성
- 플라스크 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, 상기 플라스크에 Ni(COD) 880mg(3.2mmol)과 바이피리달(bipyridal) 500mg(3.2mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10ml와 COD 346mg(3.2mmol) 및 무수 톨루엔 10ml를 참가하였다. 상기 반응 혼합물을 80℃에서 30분간 교반시킨후, 상기 합성예 2로부터 수

득한 화합물 (F) 즉, 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 1.03g(1.28mmol)을 톨루엔 10ml에 희석하여 첨가하였다. 그 후, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10ml를 첨가한 후, 80℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 경과후, 브로모펜타플루오로벤젠 1ml를 첨가하고 80℃에서 하루 정도 교반시켰다.

- 교반이 완료된 후 반응 혼합물의 온도를 60℃로 조절하고, 이를 혼합용매(HC1:아세톤:메탄올=1:1:2)에 붓고 12시간 이상 교반하여 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 중 력필터를 실시하여 회수한 다음, 소량의 클로로포름에 용해시켰다. 이어서, 여기에 메탄올을 부가하여 침전물을 다시 형성시켜 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌)을 450mg(수율:60%) 수득하였다.
- <121> 상기 고분자를 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 분석한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)
 은 100,000이고, 분자량 분포(MWD)는 2.64이었다.
- <122> 실시예 1: 유기 전계 발광 소자의 제작
- ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝(patterning)하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물상에 Batron P 4083(Bayer社)을 약 500Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다.
- <124> 상기 홀 주입층 상부에, 상기 합성예 3에 따라 제조된 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸) 0.015g를 톨루엔 1g에 용해하여 얻은 발광층 형성용 조성물을 상기 홀 주입층 상부에 스핀 코팅(spin coating)하고, 90℃에서 2시간동안 베이킹 처리한 뒤, 진공

오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 800Å의 고분자 발광충을 형성시켰다. 이 때, 상기 발광충 형성용 조성물은 스핀 코팅하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었다. 이어서, 상기 고분자 발광충 상부에 진공중착기를 이용하여 진공도를 4세0년 torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 중착하여 도 2a에 도시된 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 Ca과 Al을 순차적으로 증착하는 과정에서, 막 두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였고, 상기 유기 전계 발광 소자의 발광 면적은 4 mm²이었다.

<125> 비교실시예 1: 유기 전계 발광 소자의 제작

<126> 상기 발광충 형성용 조성물 제조시, 상기 합성예 3에 따라 제조된 폴리(디옥틸플루오렌-co-인돌로카바졸) 대신 상기 비교합성예 1에 따라 제조된 폴리(9,9'-디옥틸-2,7-플루오렌)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

<127> 상기 실시예 1 및 비교실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의
EL(electroluminescence) 특성을 평가하였고, 그 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
여기에서 EL 특성 평가시, 구동전압으로서, 직류전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하였다.

<128> 【丑 1】

	실지예 1(PFIC 91)	비교실시예 1
CIE (x, y) @ 100cd/m^2	(0.156, 0.159)	(0.17, 0.23)
최대휘도	2300 cd/m ²	2300 cd/m ²
최대효율	0.37 cd/A	0.25 cd/A
구동전압	3.4 V	3.4V

<129> 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1의 유기 전계 발광 소자는 비교실시예 1의 경우와 비교하여 최대휘도 및 구동전압은 동일하지만, 최대효율과 색순도 특성이 개선 됨을 알 수 있었다.

- <130> 상기 실시예 1 및 비교실시예 1에 따라 제작된 유기 전계 발광 소자의 전압-전류밀도 관계 및 전류밀도-휘도 관계를 조사하였고, 그 결과는 도 5a 및 도 5b 및 도 6에 도시된 바와 같다.
- <131> 상기 도 5a-b 및 도 6을 참조해볼 때, 실시예 1 및 비교예 1의 유기 전계 발광 소자는 모두 전형적인 정류 다이오드(rectifying diode) 특성을 시현하였다. 특히, 실시예 1의 고분자가 도입된 소자는 수차례 반복 구동 후에도 초기의 전압-전류 밀도 특성을 그대로 유지하는 뛰어난 안정성을 보여주었다.

【발명의 효과】

<132> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 고분자는 바이오 분야의 중간체로 사용가능하다. 그리고 이 고분자는 전하 이동성과 청색 발광 특성이 우수하다. 이러한 청색 발광 고분자를 이용하면, 종래의 청색 발광 고분자를 사용한 경우와 비교하여 발광효율 및 색순도 특성이 개선된 유가 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 고분자:

[화학식 1]

$$R_1$$
 R_2
 R_3

상기식중 , Ar은 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로에 관계없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴기, 치환 또는 비치환 C5-C30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로아릴의기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로아릴을킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5-C30의 해테로사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 0.01~0.99의 실수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 아릴렌(Ar) 단위가, 하기 구조식으로 표시되는 그룹 (1a) 내지 (1m)중 하나인 것을 특징으로 하는 고분자.

$$R_{s}$$
 R_{s}
 R_{s}

상기식에서 R_5 및 R_6 은 서로에 관계없이 수소, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C12 알콕시기 및 치환 또는 비치환된 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 화학식 1에서 아릴렌(Ar) 단위가 상기 구조식으로 표시되는 그룹 (lk) 또는 (lm)인 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)이 1만 내지 20만이고, 분자량 분포(MWD)가 1.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 청색 발광 고분자.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자.

[화학식 2]

$$R_{2}$$
 R_{7}
 R_{8}
 R_{7}
 R_{8}

상기식중, R₁, R₂, R₇ 및 R₈은 모두 C1-C12의 알킬기이고, n은 0.01 내지 0.99의 실수이다.

【청구항 6】

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제5항중 어느 한 항의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 유기막이 발광충 또는 홀 수송충인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자. 1020020083186

출력 일자: 2003/1/7

【도면】

[
$$\Xi$$
 1]

O

NHNH₂

AcOH

ACOH

NBS

NBS

NBS

NBS

C₈H₁₇Br

K₂CO₃

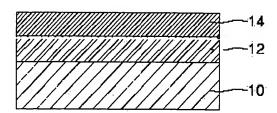
Br

Br

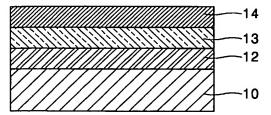
C₈H₁₇N

(E)

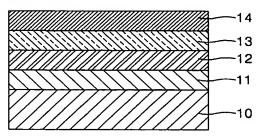
【도 2a】



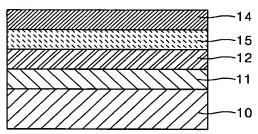
[도 2b]



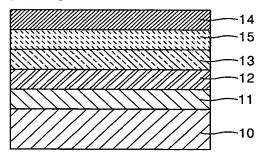
[도 2c]



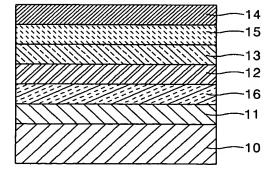
[도 2d]



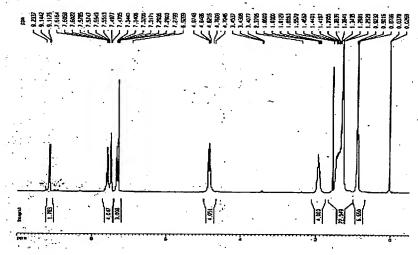
[도 2e]



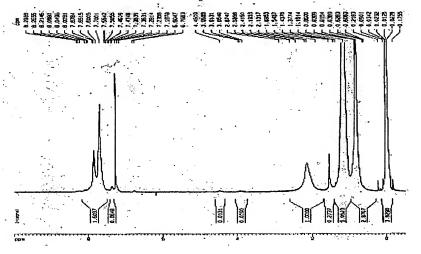
[도 2f]



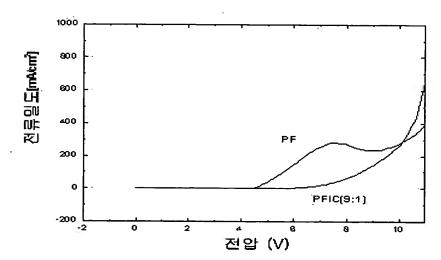
【도 3】



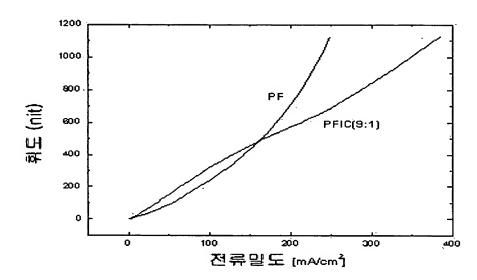
【도 4】



【도 5a】



[도 5b]



[도 6]

